

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06210282 A**

(43) Date of publication of application: **02 . 08 . 94**

(51) Int. Cl **C02F 1/28**

(21) Application number: **05023392**

(71) Applicant: **EBARA INFILCO CO LTD EBARA
RES CO LTD**

(22) Date of filing: **20 . 01 . 93**

(72) Inventor: **KATAOKA KATSUYUKI**

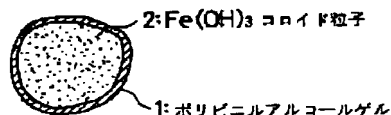
(54) **PHOSPHORUS REMOVING MATERIAL, ITS
MANUFACTURE AND TREATMENT OF
PHOSPHORUS CONTAINING WATER**

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To form a granular material of high strength and not rapidly deteriorating the phosphorus adsorption capability and utilizing the inside of the material with a substance effective for the adsorption of phosphorus by inclusively fixing the substance having a phosphoric acid adsorption capability as a phosphorus removing material in a water-soluble polymer gel.

CONSTITUTION: First of all, suspension containing $\text{Fe}(\text{OH})_3$ colloid particles are composed by neutralizing FeCl_3 water solution with NaOH to pH4-4.5. The suspension is mixed with a polyvinyl alcohol solution as water-soluble polymer, and then the mixed liquid is dropped in the form of liquid drops from an orifice into boric acid or borax water solution to instantly form $\text{Fe}(\text{OH})_3$ colloid particles 2 for phosphoric acid ion adsorption inside spherical particles of polyvinyl alcohol 1 containing $\text{Fe}(\text{OH})_3$ colloid. A new phosphorus removing material is prepared by taking out the gel 1 from the boric acid water solution.



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-210282

(43)公開日 平成6年(1994)8月2日

(51)Int.Cl.⁵

C02F 1/28

識別記号

ZAB P

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全4頁)

(21)出願番号 特願平5-23392

(22)出願日 平成5年(1993)1月20日

(71)出願人 000000402

荏原インフィルコ株式会社
東京都港区港南1丁目6番27号

(71)出願人 000140100

株式会社荏原総合研究所
神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号

(72)発明者 片岡 克之

神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株
式会社荏原総合研究所内

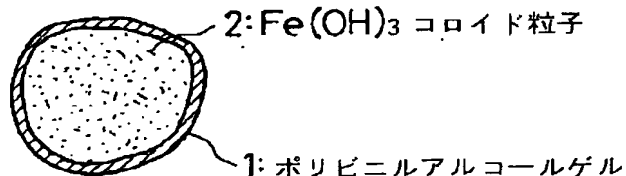
(74)代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54)【発明の名称】 リン除去材及びリン除去材製造方法並びにリン含有水の処理方法

(57)【要約】

【目的】 極めて容易に粒状化でき、しかもリン吸着力の低下と造粒物の強度上の欠点がない、かつ造粒物の比重が1.0に近く、容易に流動化できしかも粒状リン吸着材の内部もリン吸着に有効利用できる新規なリン吸着材を提供すること。

【構成】 リン酸イオン吸着作用をもつ物質を水溶性高分子ゲル内に包括固定して製造したリン除去材および該リン除去材の製造方法。該リン除去材をリン含有水と接触させリン含有水からリンを除去すること。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リン酸イオン吸着作用をもつ物質を水溶性高分子ゲル内に包括固定化してなるリン除去材。

【請求項2】 リン酸イオン吸着作用をもつ物質の少なくとも一種類を水溶性高分子と混合した後、該水溶性高分子をゲル化せしめ、ゲル内に前記リン酸イオン吸着作用をもつ物質を包括固定化することを特徴とするリン除去材の製造方法。

【請求項3】 リン酸イオン吸着作用をもつ物質を水溶性高分子ゲル内に包括固定化してなるリン除去材をリン含有水と接触させることを特徴とするリン含有水の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、上水、下水、各種廃水、ダム貯水池、湖沼、河川などの水中に含まれる微量なリン酸イオン（ PO_4^{3-} イオンとも記載する）を効果的に吸着除去する新規なリン除去材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から鹿沼土、アロフェン、活性アルミナ、水酸化鉄などのリン吸着力の大きな物質が知られているが、次のような理由からこれらの物質を利用したリン除去技術は、実用化されていないのが実状である。
①活性アルミナはコストが高く、低ランニングコストを必須とする水処理には不適である。ランニングコストを安くするためにはリン吸着が飽和に達した活性アルミナを再生して再利用しなければならないが、この再生が面倒でコストも高い。

②原料のコストが安いアロフェン、鹿沼土は粉末状であるため造粒しないと実用が難しいが、セメントなどのバインダーを用いて強度の大きなペレットに造粒すると、リン吸着力が悪化してしまい、バインダー添加量を少なくすると造粒物の強度が弱くなり、水中で崩壊してしまうという欠点がある。

【0003】③水酸化鉄、酸化鉄粒子は、リン吸着力を低下させずに造粒すること自体が困難であるため、リン吸着材としての実用化例は皆無である。

④造粒物の比重が2.0以上であるため、重く、リン吸着材を流動状態でリン含有水と接触させることが困難であるため、固定層で使用せざるを得ず、SSの多い原水に適用すると、目詰まりが発生してしまう。

⑤粒状活性アルミナのような粒状のリン吸着材を用いた場合、吸着材の表面でしかリン酸イオン（ PO_4^{3-} イオン）が吸着されない。従って粒状物の内部はリン吸着に有効に利用されず無駄になっている。

⑥廃吸着材の処理が困難である。

【0004】このため、下記のような技術が開発されることが切望されている。すなわち、

1. 原料のコストが安いため脱リン材として有望である

が、従来造粒法に問題がある鹿沼土、アロフェン、水酸化鉄、酸化鉄微粒子や鉄粉などを容易に粒状化でき、しかも造粒物にリン吸着力の低下がなく、かつ強度上の欠点もない造粒法。

2. 廃吸着材の処分が容易であるか、より好ましくは有効利用ができること。

3. さらに、造粒物のリン吸着に使用できる面積が可能な限り大きいこと。

などである。なお、造粒物の比重が1.0に近く軽くて、処理槽やカラム中で容易に流動化できることが望ましい。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記従来技術の欠点を完全に解決することができ、上記の要請を満足する鹿沼土、アロフェン、水酸化鉄、酸化鉄微粒子や鉄粉などコストが安い脱リン材を容易に粒状化できる造粒法を開発し、新規な脱リン材（リン吸着材）を提供することにある。さらに本発明の課題はリン含有水から効率よくリンを除去することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の課題は以下の新規なリン吸着材の開発によって解決される。すなわち、リン酸イオン吸着作用をもつ物質を水溶性高分子ゲル内に包括固定化してなるリン除去材である。上記本発明のリン除去材は、リン酸イオン吸着作用をもつ物質の少なくとも一種類を水溶性高分子と混合した後、該水溶性高分子をゲル化せしめ、ゲル内に前記リン酸イオン吸着作用をもつ物質を包括固定化するという従来には類例のない新概念に基づく方法により製造される。また、リン酸イオン吸着作用をもつ物質を水溶性高分子ゲル内に包括固定化してなる本発明のリン除去材をリン含有水と接触させる処理方法によりリン含有水からリンを効果的に除去することができる。

【0007】以下に本発明の脱リン材の製造方法を詳しく説明する。水酸化アルミ、酸化アルミ、水酸化鉄、酸化鉄、鉄粉、鹿沼土、アロフェン、水酸化チタン、水酸化ジルコニウム、ヒドロキシアパタイト、酸化マグネシウム、骨炭、リン鉱石などのリン吸着作用の大きな各種物質の微粒子、粉末などを本発明によって容易に粒状物にすることができる。

【0008】以下リン吸着作用をもつ物質として水酸化鉄を例に挙げて本発明を説明する。 FeCl_3 の水溶液を NaOH で $\text{pH}4\sim4.5$ に中和すると $\text{Fe}(\text{OH})_3$ のコロイド粒子を含んだサスペンションが生成する。このサスペンションを水溶性高分子のポリビニルアルコール（PVA）溶液と混合したのち、この混合液をオリフィスから液滴状にしてホウ酸あるいはホウ砂水溶液中に滴下すると、瞬時に $\text{Fe}(\text{OH})_3$ コロイドを包含した径数mmのPVAゲルが形成される。この状態を図1に示した。図1において、ポリビニルアルコールゲル1

の球形粒子の内部にリン酸イオン (PO_4^{3-} イオン) 吸着作用の大きな $\text{Fe}(\text{OH})_3$ コロイド粒子2を包含した状態を示した。

【0009】このゲルをホウ酸水溶液から取り出せば、本発明の目的とする新規脱リン材が得られる。オリフィスから滴下された液滴とホウ酸水溶液との接触時間は重要ファクターであり、1~2時間程度が好適である。接触時間が長すぎると図1の粒子の内部全体がゲル化してしまい、リン酸イオンの拡散速度が小さくなるので、あまり好ましくない。図1のように粒子表面の0.2~0.3mm程度の厚みの部分のみをゲル化させるのが良い。

【0010】また、水溶性高分子としては、PVA以外に微生物の固定化材として知られているものの内アルギン酸ソーダ、ポリエチレングリコール、カラギナン、キトサンなどが使える。しかし、ポリアクリルアミド、メラミン、スルホン酸樹脂、ポリウレタンはゲル内の分子拡散性が悪いので好ましくない。PVA、アルギン酸ソーダ、ポリエチレングリコールが最も拡散性が良く、強度も問題のないゲルを形成できるので、本発明にとって好適である。また、ゲル化手段としては、紫外線の照射、多価金属塩の添加、架橋剤の添加、凍結など各種の方法を採用できる。

【0011】なお、水酸化鉄以外の前記各種リン吸着作用をもつ物質も、全く同様に粒状化できる。例えば鹿沼土の場合は、市販の園芸用鹿沼土を水中に分散懸濁させて、沈降速度の速い不純物を除去したものとPVA溶液とを混合し、前記の方法と同様にホウ酸水溶液に滴下して、目的物を得ることができる。このような方法によれ製造された本発明の脱リン材によって、各種のリン含有水からリンを除去するには、本発明の脱リン材をリン含有水と所要時間接触させればよく、通常リン濃度 ($\mu\text{g}/\text{リットル}$) として $10\mu\text{g}/\text{リットル}$ オーダーの低濃度の処理水を得ることができる。

【0012】接触方法としては、本脱リン材を処理槽ないしカラム内に装填し、流動状態又は固定層状態で、リン含有水と接触指せるのが好適である。本脱リン材の比重は、1.05~1.3程度のオーダーであり、水の比重に近いので、エアレーションによる空気泡の上昇運動に乗って容易に流動化でき、SSの多い原水(大雨の時の河川水など)に対しても、層の目詰まりを生じることなく、適用できる。本発明のリン吸着剤は、粒状物であっても、リン酸イオン (PO_4^{3-} イオン) が粒子の内部にまで容易に拡散できるので、粒状物全体をリン吸着に有効に利用できるという重要な特性がある。

【0013】これに対して従来の代表的リン吸着剤として著名な活性アルミナ粒状物の場合は、その表面しかリ*

*ン吸着に利用できない。また、本発明の脱リン材粒子の組成は大部分(85~90%程度)が水であるので、乾燥させるとその容量が著しく減少するため、処分が容易であり、そのまま乾燥させずに森林、畑地に散布すれば、保水材とリン肥料を兼ねた物質として有効に働く。

【0014】

【実施例】

(実施例1)

1. リン吸着剤の製造

5% FeCl_3 水溶液1リットルを攪拌しながら、10% NaOH を添加し、pH4.0に調整して、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ のコロイドサスペンションを得た。この $\text{Fe}(\text{OH})_3$ サスペンション1リットルに、10%濃度のPVA溶液1リットルを加え、よく混合した後、直径3mmのオリフィスから液滴を20%濃度のホウ酸水溶液内に落下させ、1時間接触させたところ、表面がゲル化し、図1に示すような粒状ゲル(粒径4.5mm、比重1.06)を得た。

【0015】2. リン酸イオン除去処理試験

上記吸着剤を直径3cmのアクリルカラムに高さ30cmに充填し、リン原子として1.5mg/リットルのリン酸イオンを含む下水の活性汚泥処理水を上向流で、SV5で通水したところ、処理水のリン酸イオン (PO_4^{3-} イオン) 濃度はリン原子として0.02~0.03mg/リットルと極めて効果的に除去されていた。この処理水濃度は通水開始後6ヶ月間維持された。また、処理水のリン酸イオンがリン原子として0.5mg/リットルに達した時点でのリン吸着量は、カラム内のゲルの中の $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 1kgあたりリン原子として35.8mg/リットルと大きな値であった。

【0016】

【発明の効果】本発明のリン除去剤は次の効果がある。

- ①従来、リン吸着性能を劣化させずに粒状化することが難しかった水酸化鉄、酸化鉄、鹿沼土、アロフェンなどを容易に、しかもリン吸着能力を劣化させずに強度の大きな粒状物に成形できる。
- ②粒状物の内部をも、リン吸着に有効利用できる。
- ③比重が水に近く、容易に流動化できるので、SSの多い原水にも問題なく適用できる。
- ④廃吸着剤の有効利用(保水剤及び肥料)が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の脱リン材の1例の断面説明図

【符号の説明】

- 1 ポリビニルアルコールゲル
- 2 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ コロイド粒子

【図1】

